

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 992.393

Classification internationale



N° 1.412.298

C 22 c

Procédé pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation d'alliages de magnésium renfermant du zirconium et alliages fabriqués suivant ce procédé.

Firme dite : OTTO FUCHS résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 23 octobre 1964, à 10^h 5^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 août 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 39 de 1965.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 26 octobre 1963, sous le n° F 41.104, au nom de la demanderesse.)

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques des alliages de magnésium renfermant de l'aluminium et, le cas échéant, aussi du zinc, qui sont connus depuis très longtemps, on doit soumettre les masses fondues à des méthodes connues d'affinement du grain, par exemple à une surchauffe ou à un traitement par des hydrocarbures chlorés tels que, par exemple, l'hexachloréthane, ou par d'autres composés carbonés. Ces méthodes d'affinement du grain ne peuvent toutefois pas être utilisées avec succès dans le cas des alliages de magnésium exempts d'aluminium, par exemple ceux renfermant du zinc.

Sauerwald, Eisenreich et Holub ont trouvé, il y a 25 ans environ, qu'une addition de 0,05 à 2 % de zirconium à du magnésium non allié affinait considérablement le grain de celui-ci tout en augmentant ses propriétés de résistance. Ces chercheurs ont également trouvé que l'effet d'affinement du grain provoqué par une addition de zirconium était conservé dans le cas des alliages de magnésium comportant des éléments alliés qui, comme par exemple le béryllium, le plomb, le calcium, le cérium, le cuivre, l'argent, le thallium, le thorium, le bismuth et le zinc, ne forment pas avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu, et par suite ressuient. Les éléments que sont l'aluminium, l'antimoine, le cobalt, le manganèse, le nickel, le silicium et l'étain forment par contre avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé insolubles dans le magnésium fondu et, par suite, ne sont pas à prendre fondamentalement en considération comme éléments alliés dans les alliages de

magnésium renfermant du zirconium. Il est toutefois apparemment possible, pour quelques-uns de ces éléments, de les allier en petites quantités dans du magnésium lors de la présence de faibles quantités de zirconium.

Des chercheurs britanniques ont notamment trouvé qu'il était possible d'allier à du magnésium de petites quantités de zirconium et de manganèse dans des proportions déterminées. Ils ont, en conséquence, proposé des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,15 à 0,5 % de manganèse, lesdits alliages pouvant encore renfermer également d'autres éléments alliés, par exemple jusqu'à 1,25 % de zinc et/ou jusqu'à 3 % des métaux des terres rares. On a, par exemple, décrit un alliage de magnésium renfermant 0,76 % de cérium, 0,26 % de manganèse et 0,31 % de zirconium.

Sauerwald et Eisenreich ont proposé également plus tard l'yttrium comme additif d'affinement du grain à du magnésium non allié et à des alliages de magnésium renfermant du manganèse, et ils ont décrit des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 10 % d'yttrium et, le cas échéant, jusqu'à 2,5 % de manganèse.

De nouvelles recherches étrangères et de nouvelles recherches faites par la demanderesse ont toutefois montré que l'effet (qui affine le grain et augmente par suite les propriétés mécaniques) d'une telle addition d'yttrium n'était pas très important, de sorte que les alliages de magnésium renfermant de l'yttrium n'ont pas jusqu'à ce jour acquis d'importance dans la technique.

D'une façon surprenante, on a toutefois trouvé maintenant qu'une addition d'yttrium provoque un autre affinement du grain des alliages de magnésium renfermant du zirconium. Un alliage

65 2191 0 73 634 3

Prix du fascicule : 2 francs

de magnésium binaire renfermant 0,7 % de zirconium possède à l'état coulé une grosseur moyenne de grain de 0,15 mm, tandis qu'un alliage de magnésium ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium possède par contre, comme on l'a trouvé, une grosseur moyenne de grain de 0,06 mm. Il s'ensuit que les valeurs de résistance de l'alliage renfermant de l'yttrium sont augmentées à la température ambiante.

Il est toutefois particulièrement remarquable, comme on l'a trouvé en outre, que les propriétés de résistance à chaud des alliages soient également augmentées par une addition d'yttrium.

Comme on l'a trouvé de plus, l'yttrium exerce finalement aussi un effet de protection contre l'oxydation non connu jusqu'à présent et ce, aussi bien pour l'état de fusion, que pour l'état solide du magnésium.

La présente invention est relative à un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, ainsi que la protection contre l'oxydation, d'alliages de magnésium renfermant du zirconium, en alliant de l'yttrium.

L'invention a en outre pour objet des alliages de magnésium renfermant de 0,1 à un pour cent, de préférence de 0,6 à 0,9 % de zirconium, et de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,3 à 4 % d'yttrium.

Les alliages de magnésium conformes à l'invention, qui renferment du zirconium et de l'yttrium, peuvent aussi, dans une quantité globale allant jusqu'à 10 %, de préférence jusqu'à 6 %, renfermer un ou plusieurs éléments d'alliage, comme le zinc par exemple, qui ne forment pas avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu. Ce qui est notamment important, c'est l'effet de protection contre l'oxydation qui est assuré par une teneur en yttrium dans des alliages des magnésium renfermant du zirconium et au moins l'un des éléments d'alliages indiqués, comme le zinc par exemple.

L'amélioration décrite des propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, et de la résistance à l'oxydation qui est obtenue par une addition d'yttrium de 0,3 à 4 %, de préférence, apparaît également dans le cas des alliages de magnésium renfermant de petites quantités de zirconium et de manganèse, c'est-à-dire dans le cas d'alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,15 à 0,5 % de manganèse. Quant au reste, ces alliages de magnésium, de zirconium, de manganèse et d'yttrium peuvent, comme les alliages correspondants qui sont exempts d'yttrium, renfermer encore aussi jus-

qu'à 1,25 % de zinc et/ou jusqu'à 3 % de métaux des terres rares.

Les propriétés mécaniques à chaud des alliages ternaires de magnésium, de zirconium et d'yttrium sont, tout comme dans le cas des alliages binaires de magnésium et de zirconium, abaissées dans une mesure croissante au fur et à mesure que les teneurs en éléments alliés, par exemple en zinc, en cadmium etc., augmentent. Si l'on attache par suite de l'intérêt à des propriétés mécaniques améliorées à chaud, les additions d'alliages, à savoir de zinc, de cadmium, etc. doivent être maintenues dans des limites qui n'influent pas notablement l'amélioration (constatée pour les alliages ternaires) des propriétés de résistance à chaud qui est fournie par les additions d'yttrium.

On décrira dans les exemples non limitatifs qui suivent le progrès technique que l'invention permet d'obtenir ; dans ces exemples les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — Le tableau qui suit fait ressortir l'amélioration procurée par une addition d'yttrium en ce qui a trait aux propriétés mécaniques d'un alliage de magnésium renfermant du zirconium, à l'état coulé, à la température ambiante (20°) et à des températures plus élevées.

(voir tableau page suivante)

Exemple 2. — Alors que les alliages binaires de magnésium et de zirconium, par exemple des alliages de ce genre renfermant 0,7 % de zirconium, possèdent la tendance connue à la combustion tout comme la totalité des alliages de magnésium qui sont exempts de béryllium, un alliage de magnésium ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium a, par contre, par exemple à peine tendance à brûler à l'état de fusion. Comme des essais l'ont montré, cet alliage peut, par suite, être coulé sans le saupoudrage connu avec du soufre. L'effet de protection contre l'oxydation que confère une telle addition d'yttrium est même plus fort que l'effet connu fourni par une addition de 0,002 % de béryllium.

On a également contrôlé l'effet de protection contre l'oxydation à l'état solide qui est procuré par l'yttrium. On a chauffé pendant six heures à 575° des échantillons coulés obtenus à partir de l'alliage binaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium et à partir de l'alliage ternaire renfermant 0,7 % de zirconium et 0,9 % d'yttrium. Tandis que les échantillons obtenus à partir de l'alliage binaire accusaient de forts phénomènes d'oxydation et étaient, à la fin du chauffage, complètement recouverts d'une couche blanche d'oxyde, les échantillons obtenus à partir de l'alliage ternaire étaient inchangés,

	Alliage binaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium	Alliage ternaire de magnésium renfermant 0,7 % de zirconium 0,9 % d'yttrium
Diamètre moyen du grain	0,15 mm	0,06 mm
Résistance à la traction (δ B), à 20°	17,2 kp/mm ²	18,2 kp/mm ²
Limite d'allongement (δ 0,2), à 20°	5,2 kp/mm ²	7,5 kp/mm ²
Allongement (δ 5), à 20°	13,2 %	20,0 %
Contraction, à 20°	14,7 %	27,0 %
Résistance à la traction (δ B), à 450°	0,6 kp/mm ²	1,2 kp/mm ²
Limite d'allongement (δ 0,2), à 450°	0,3 kp/mm ²	1,0 kp/mm ²
Résistance à la traction (δ B), à 500°	0,42 kp/mm ²	0,74 kp/mm ²
A 500 °C, on ne peut plus déterminer la limite d'allongement.		

c'est-à-dire pratiquement exempts d'oxydation.

RÉSUMÉ

L'invention concerne :

1° Un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques à la température ambiante et aux températures élevées, ainsi que la résistance à l'oxydation, d'alliages de magnésium renfermant du zirconium, caractérisé par le fait qu'on allie de l'yttrium auxdits alliages ;

2° A titre de produits industriels nouveaux les alliages de magnésium obtenus par la mise en œuvre du procédé défini ci-dessus, et notamment :

a. Les alliages de magnésium renfermant de 0,1 à 1 % de zirconium et de 0,1 à 10 % d'yttrium, le reste étant constitué par du magnésium ;

b. Les alliages de magnésium renfermant de 0,6 à 0,9 % de zirconium et de 0,3 à 4 % d'yttrium ;

c. Les alliages de magnésium tels que définis sous a) et b) renfermant dans une quantité globale allant jusqu'à 10 %, au moins un autre élément d'alliage du groupe des éléments comprenant le béryllium, le plomb, le cadmium, le calcium, le cérium, le cuivre, l'argent, le thallium, le thorium, le bismuth, le zinc, qui ne

forment pas avec le zirconium des composés intermétalliques à point de fusion élevé et insolubles dans le magnésium fondu, et ressuient ;

d. Les alliages de magnésium selon c dans lesquels la quantité globale des autres éléments d'alliage indiqués est de 6 % au plus.

e. Les alliages de magnésium tels que définis sous c et d dans lesquels les teneurs en les autres éléments d'alliage indiqués sont limitées à des quantités qui ne nuisent pas de façon notable aux propriétés mécaniques à chaud des alliages ternaires de magnésium, de zirconium et d'yttrium ;

f. Les alliages de magnésium tels que définis sous a et renfermant de 0,1 à 0,5 % de zirconium et de 0,3 à 4 % d'yttrium, caractérisés par le fait qu'ils renferment en outre encore de 0,15 à 0,5 % de manganèse ;

g. Les alliages de magnésium tels que définis sous f et renfermant encore jusqu'à 1,25 % de zinc ;

h. Les alliages de magnésium tels que définis sous f et g et renfermant encore jusqu'à 3 % de métaux des terres rares.

Firme dite : OTTO FUCHS

Par procuration :

H. GOUVERNAL

1.067.915



PATENT SPECIFICATION

NO DRAWINGS

1.067.915

Date of Application and filing Complete Specification: Oct. 26, 1964.

No. 43599/64.

Application made in Germany (No. F41104 VIa/40b) on Oct. 26, 1963.

Complete Specification Published: May 10, 1967.

© Crown Copyright 1967.

Index at acceptance:—C7 A (B23Y, B230, B235, B238, B24X, B242, B245, B247, B249, B279, B289, B29Y, B307, B309, B31Y, B310, B316, B319, B32Y, B331, B333, B335, B337, B339, B349, B35Y, B35X, B37Y, B383, B385, B387, B389, B39Y, B390, B394, B395, B396, B397, B419, B439, B459, B46Y, B470, B473, B475, B477, B479, B48X, B481, B483, B485, B487, B489, B519, B539, B549, B55Y, B555, B556, B557, B558, B610, B613, B614, B616, B617, B619, B62X, B621, B622, B624, B627, B630, B633, B635, B636, B66X, B661, B663, B665, B667, B669, B670)

Int. Cl.:—C 22 c 23/00

COMPLETE SPECIFICATION

Process for improving the Strength Properties and Oxidation Resistance of Zirconium-Containing Magnesium Alloys and Alloys produced by the process

We, FUCHS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG, of Meinerzhagen, Westphalia, Germany, a body corporate organised under the laws of Germany, personally responsible partner of the firm OTTO FUCHS do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to zirconium-containing magnesium alloys, and a method of improving the mechanical strength and oxidation resistance of zirconium-containing magnesium alloys.

In order to obtain high mechanical strengths in the earliest known aluminium, and possibly also zinc-containing magnesium alloys, the melts of these alloys must be submitted to grain refining processes, for instance to overheating or to a treatment with chlorine-containing hydrocarbons, such as hexachloroethane or other carbon compounds. However, these grain refining processes cannot be successfully applied to magnesium alloys containing no aluminium, such as alloys with zinc.

About 25 years ago Sauerwald, Eisenreich and Holub discovered that an addition of 0.05 to 2% by weight zirconium to unalloyed magnesium has a pronounced fining effect on the grain of the casting and at the same time improves its mechanical properties. The same workers further found that the grain refining effect of an addition of zirconium also applies to magnesium alloys containing alloying elements such as beryllium, lead, cadmium,

calcium, cerium, copper, silver, thallium, thorium, bismuth and zinc which form no high melting intermetallic compounds with zirconium that are insoluble in the molten magnesium and therefore segregate. On the other hand, the elements aluminium, antimony, cobalt, manganese, nickel, silicon and tin form such high melting intermetallic compounds with zirconium that they are therefore unsuitable in principle as alloying elements for zirconium-containing magnesium alloys. However, it appears that in the case of a few of these elements it is nevertheless possible to alloy them with magnesium in the presence of small quantities of zirconium.

British metallurgists found that for instance small quantities of zirconium and manganese in specific proportions can be alloyed with magnesium. In this context they proposed magnesium alloys containing by weight 0.1 to 0.5% zirconium and 0.15 to 0.5% manganese with possible further alloying additions such as up to 1.25% of zinc and/or up to 3% of rare earth metals. They illustratively described a magnesium alloy containing 0.76% cerium, 0.26% manganese and 0.31% zirconium.

Later the inclusion of yttrium as a grain-refining addition to unalloyed magnesium and manganese-containing magnesium alloys was proposed by Sauerwald and Eisenreich who described magnesium alloys containing by weight 0.1 to 10% yttrium and possibly up to 2.5% manganese.

However, more recent investigations by the inventors and others have disclosed that the grain-refining and hence strength improving effect of an addition of yttrium is not very

considerable, and yttrium-containing magnesium alloys have not therefore assumed any importance in the technological field.

- 5 Quite unexpectedly, it has now been discovered that an addition of yttrium brings about a further refinement of the grain of a zirconium-containing magnesium alloy. A binary magnesium alloy containing 0.7% zirconium as cast has an average grain size of 10 0.15 mm., whereas a ternary magnesium alloy containing 0.7% zirconium as well as 0.9% yttrium has been found to have a mean grain size of only 0.06 mm. The mechanical properties of the yttrium-containing alloy at room 15 temperature are correspondingly improved.

It is a remarkable fact, as was further found, that the high temperature properties of the alloys are also improved by the presence of yttrium.

- 20 It was finally found that yttrium has a protective effect against oxidation both in the molten liquid and solid state of the magnesium.

- 25 One aspect of the present invention therefore provides a method of improving the mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures, and the oxidation resistance of a magnesium alloy containing 0.1 to 1% by weight of zirconium, wherein 30 0.1 to 10% by weight of yttrium is added as an alloying addition to said alloy.

- Another aspect of the present invention provides magnesium alloys containing by 35 weight 0.1 to 1%, preferably 0.6 to 0.9% zirconium, 0.1 to 10%, preferably 0.3 to 4%, yttrium, remainder magnesium with or without conventional impurities.

- The present zirconium and yttrium-containing magnesium alloys may also contain 40 additions totalling up to 10%, preferably up to 6% by weight of one or more alloying elements such as zinc, which do not form high melting intermetallic compounds. The protective effect of yttrium in relation to oxidation 45 is of particular importance in the case of zirconium-containing magnesium alloys including at least one of the said alloying elements such as zinc.

- The highest amounts of these additional 50 alloying elements which may not be exceeded on technical grounds, differ for the various elements. The amount by weight of any one of these additional alloying elements which may be added in the absence of the others is set 55 forth below, the upper value being exclusive. When two or more of these elements are

present, experiments may have to be carried out to determine the maximum allowable amount of any one element in the presence of any other(s) that will not materially impair the high temperature properties of the ternary magnesium-zirconium-yttrium alloy. 60

beryllium 0 to 0.01%, preferably 0.001 to 0.005%

lead 0 to 10% 65

cadmium 0 to 10%

calcium 0 to 3%

cerium* 0 to 3%

copper 0 to 1%

silver 0 to 8% 70

thallium 0 to 10%

thorium 0 to 5%

bismuth 0 to 10%

zinc 0 to 7%

*including cerium and other rare earth elements. 75

The improvement of the mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures, and of the resistance to oxidation due to an yttrium addition of preferably 0.3 to 4% also arises in magnesium alloys containing small quantities of zirconium and manganese, i.e. in alloy containing 0.1 to 0.5% zirconium and 0.15 to 0.5% manganese. 80 These magnesium - zirconium - manganese-yttrium alloys, in the same way as the corresponding alloys lacking yttrium, may incidentally also contain up to 1.25% zinc and/or up to 3% of rare earth metals. 85

The high temperature properties of the ternary magnesium-zirconium-yttrium alloys are increasingly reduced by rising contents of alloying elements such as zinc and cadmium. If therefore alloys of improved high temperature properties are desired, alloying additions 90 such as zinc and cadmium must remain within suitable limits to prevent them from impairing the improvement of the high temperature properties of ternary alloys by the addition of yttrium. 95 100

The present invention is illustrated by the following examples.

EXAMPLE 1.

The improvement in mechanical strength of a zirconium-containing magnesium alloy, as 105 cast, at room temperature (20° C.) and at elevated temperatures due to an addition of yttrium is exemplified in the following

TABLE

	Binary magnesium alloy with 0.7% by weight Zr	Ternary magnesium alloy with 0.7% Zr and 0.9% Y by weight
Mean grain diameter	0.15 mm	0.06 mm.
Tensile strength (δ_B) at 20°C.	17.2 kg./mm. ²	18.2 kp./mm. ²
Yield point ($\delta_{0.2}$) at 20°C.	5.2 kp./mm. ²	7.5 kp./mm. ²
Elongation (δ_5) at 20°C.	13.2%	20.0%
Contraction at 20°C.	14.7%	27.0%
Tensile strength (δ_B) at 450°C.	0.6 kp./mm. ²	1.2 kp./mm. ²
Yield strength ($\delta_{0.2}$) at 450°C.	0.3 kp./mm. ²	1.0 kp./mm. ²
Tensile strength (δ_B) at 500°C.	0.42 kp./mm. ²	0.74 kp./mm. ²

At 500°C. the yield point could not be measured.

EXAMPLE 2.

Whereas binary magnesium-zirconium alloys, such as one containing 0.7% Zr by weight, exhibit the same tendency to scorch in the liquid molten state as all magnesium alloys lacking beryllium, a ternary magnesium alloy containing by weight 0.7% Zr and 0.9% Y hardly shows any such tendency. Tests have proved that this alloy can therefore be cast without being dusted with sulphur as is the practice. The anti-scorching effect of an addition of yttrium even exceeds the known effect of an addition of beryllium of 0.002%. The anti-scorching effect of yttrium was also examined in the solid state. Sample castings of a binary magnesium alloy with 0.7% by weight zirconium and of a ternary alloy with 0.7% zirconium and 0.9% yttrium by weight were heated for six hours at 575° C. Whereas the samples of the binary alloy exhibited considerable traces of scorching and were completely covered with a white oxide skin after having been heated, the samples of the ternary alloy were unchanged and substantially free from oxidation.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A method of improving the mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures, and the scorch resistance of a magnesium alloy containing 0.1 to 1% by weight of zirconium, wherein 0.1 to 10% by weight of yttrium is added as an alloying addition to said alloy.
2. A magnesium alloy comprising by weight 0.1 to 1% of zirconium, 0.1 to 10% yttrium, remainder magnesium with or without conventional impurities.

3. A magnesium alloy as claimed in Claim 2, wherein the zirconium content is 0.6 to 0.9% by weight and the yttrium content is 0.3 to 4% by weight.

4. A magnesium alloy as claimed in Claim 2 or 3, wherein the alloy contains a total of up to 10% by weight of at least one additional alloying element which is selected from beryllium, lead, cadmium, calcium, cerium, copper, silver, thallium, thorium, bismuth and zinc, and which forms no high melting intermetallic compounds with zirconium that are insoluble in the molten magnesium and segregate, the maximum amount of any one of said additional alloying elements in the absence of any of the others being as hereinbefore set forth.

5. A magnesium alloy as claimed in Claim 4, wherein the overall quantity of the specified additional alloying element(s) does not exceed 6%.

6. A magnesium alloy as claimed in Claim 4 or 5, wherein the quantity of the specified additional alloying element(s) is limited to a quantity that does not materially impair the high temperature properties of the ternary magnesium-zirconium-yttrium alloy.

7. A magnesium alloy as claimed in Claim 2, comprising by weight 0.1 to 0.5% zirconium, 0.3 to 4% yttrium, and 0.15 to 0.5% manganese.

8. A magnesium alloy as claimed in Claim 7, wherein the alloy contains up to 1.25% by weight zinc.

9. A magnesium alloy as claimed in Claim 7 or 8, wherein the alloy contains up to 3% of rare earth metals.

10. A magnesium-zirconium-yttrium alloy

in accordance with Claim 2 substantially as
hereinbefore described in either of the fore-
going Examples.

TREGEAR, THIEMANN & BLEACH,
Chartered Patent Agents,
Melbourne House, Aldwych, London, W.C.2.
Agents for the Applicants.

Leamington Spa: Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press.
—1967. Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, W.C.2,
from which copies may be obtained.